

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

11, E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335888

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl. C25D 3/02
C25D 3/38
C25D 5/08
C25D 7/12
H01L 21/288

(21)Application number : 10-142560

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : ITABASHI TAKESHI
HASHIBA TOSHIO
AKABOSHI HARUO
FUKADA SHINICHI

(54) PLATING LIQUID AND PLATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form wiring, or the like, which obviate the generation of voids and seams, and have reliability by stirring a plating liquid contg. a material reduced by the potential nobler than a reduction potential on a body to be plated with plating metal ions by using the liquid described above.

SOLUTION: The plating liquid is formed by incorporating the material reduced by the potential nobler than the reduction potential on the body to be plated with the plating metal ions, such as copper, at a concn. of about 0.0001 to 1 mol/l into the liquid. The amt. of the material reduced by the potential nobler than the potential of the plating metal included in the plating liquid or the reductant thereof, which is included in the plating metal deposited on the surface of the body to be plated, is preferably 10 ppm. The plating liquid is stirred by blowing gas during the course of executing plating by using this plating liquid or by using a stirrer. The additive material effective when the plating liquid is copper includes materials, such as hydrogen peroxide, ammonium persulfate and benzoquinone, which are nobler in the reduction potential than the potential of the electrodeposition of copper.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335888

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(5) Int.Cl. [*]	類別記号	F 1
C 2 5 D	3/02	C 2 5 D
3/38	3/02	3/38
5/08	5/08	5/08
7/12	7/12	7/12
H 0 1 L	21/288	H 0 1 L
21/288	21/288	21/288
		E
		審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(2) 出願番号	特開平10-142560	(7) 出願人	000005108
(22) 出願日	平成10年(1998)5月25日	株式会社日立製作所	株式会社日立製作所
		東京都千代田区神田神保町四丁目6番地	東京都千代田区神田神保町四丁目6番地
		板橋 武之	板橋 武之
		茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
		式会社日立製作所日立研究所内	式会社日立製作所日立研究所内
		福岡 登志雄	福岡 登志雄
		茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
		式会社日立製作所日立研究所内	式会社日立製作所日立研究所内
		赤星 晴夫	赤星 晴夫
		茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
		式会社日立製作所日立研究所内	式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	井理士 小川 勘男

図1に続く

(57) [要約]
【課題】 高アスペクト比の穴や溝を有する基板に、電気めっきを行う際、穴や溝の入口に世界が集中し、入口がめっきで塞がらず、穴や溝の内部に所望の厚みのめっき膜を形成することのできる、信頼性の高いめっき液及びめっき方法を提供すること。

【解決手段】 めっき液中でのめっき金属の還元電位よりも異なる電位で還元される添加剤を加えためっき液。本発明により、めっき反応の電位効率は、表面の電位効率は穴や溝内部の電位効率を大きくすることができ、入口の阻害を防止することができ信頼性の高い基板を得ることができ。

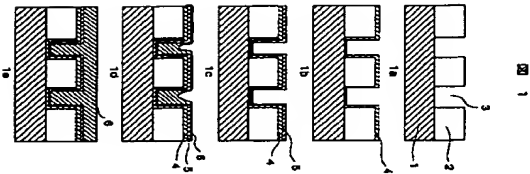


図 1

【特許請求の範囲】
【請求項1】 めっき金属イオンの拡めつき体上での還元電位よりも、異なる電位で還元される物質を含むことを特徴とするめっき液。

【請求項2】 請求項1において、前記異なる電位で還元される物質の濃度が0.0001mol/l～1mol/lであることを特徴とするめっき液。

【請求項3】 めっき液中の銅イオンの還元電位よりも異なる電位で還元される物質を含むことを特徴とするめっき液。

【請求項4】 めっき液を有する部材において、前記めっき液はめっき液中に含まれるめっき金属よりも異なる電位で還元される物質または該物質の還元体の、めっき体表面に析出しためっき金属中に含まれる量が1.0ppm以下であることを特徴とする部材。

【請求項5】 めっき金属イオンの拡めつき体上での還元電位よりも、異なる電位で還元される物質を含むめっき液中にガスを含ませめっき液を機械的に攪拌しながらめっきすることを特徴とするめっき方法。

【請求項6】 めっき金属イオンの拡めつき体上での還元電位よりも、異なる電位で還元される物質を0.0001mol/l～1mol/l含むめっき液中にガスを吹き込むか又は前記めっき液を機械的に攪拌しながらめっきすることを特徴とするめっき方法。

【請求項7】 めっき液中の銅イオンの還元電位よりも異なる電位で還元される物質を含むめっき液中にガスを吹き込むか又は前記めっき液を機械的に攪拌しながらめっきすることを特徴とするめっき方法。

【発明の詳細な説明】
【発明の属する技術分野】 本発明は新規なめっき液およびめっき方法に関し、特に片面凹型露の片面鍍膜や微細溝の側壁、底面への析出性に優れためっき液およびめっき方法に関する。

【従来の技術】 絶縁体に形成した穴や溝の内部に金属を析出させる技術は、LSI、積層多層基板、ビルドアップ基板等の低密度配線基板の側面配線技術に用いられている場合が多い。LSIの側面配線ではめっき等のリエットメタライズではなく、スパッタがあるいはCVD(化学気相成長法)といったドライメタライズを用いていた。例えば、特開平6-168907号ではスパッタリング法によりアルミニウムをビア内部に充填する方法が明示されている。また、特開平6-319231号では、六フッ化タンガスとアセトキシシリコン還元CVD法、あるいは本発明の還元CVD法でコンタクトホールにタンガスを充填する方法が明示されている。更に、特開平6-236873号では有機酸化化合物を原料とし、CVD法により銅の被覆を形成する方法について開示している。しかし、これらはいずれもドライメタライズ法であり、真空系を備えた装置で行う方法であるため、装置コストが高く、またスルーラットが低いという問題がある。また、

スパッタ法等のいわゆるPVD法(物理気相成長法)では穴、溝の側壁に対するカバレッジ性が悪く、穴、溝内に金属が充填されない、いわゆるボイドが発生し、信頼性の低下をもたらす問題となっている。また、スパッタ法等PVD法にくらべて、溝の側壁に対するカバレッジ性が若干良好であるとしてCVD法では、形成した膜が不純物を多く含む、側壁が滑らかという問題がある。銅の底面では電位効率が低く、信頼性の低下をもたらす問題となっている。穴や溝内部のカバレッジ性が比較的良好であり、膜の厚みが高く信頼性が確保できる側面配線法として、めっきを用いた方法が提案されている。特開平7-283219号公報では電流めっきにより微小穴、溝を埋める方法が開示されている。また、特開平7-321111号公報では、スプレーパイロリシスにより微細化配線溝を溝、穴内に形成した後、貴金属膜をその微細化配線と貴金属イオンの置換反応により析出させ、更にその貴金属膜を起点として電流めっきあるいは無電解めっきにより溝、穴を充填する方法について開示している。また、US8,698,810号ではCOP合金を下地膜として無電解めっきにより微小穴、溝を充填した構造が開示されている。特開平5-313361号公報では微小穴、溝内にボイドが現れないようにするため、めっきの後、低融点エポキシ樹脂のレザを固め、めっき金属を流動させ、今日まで行われてきたこれらの方法では、元々、微小穴、溝の側壁には電流めっきが困難で、無電解めっきで微小穴、溝の側壁にめっき膜が析出する。この場合、穴、溝が充填される前に穴、溝の入口が塞がり、穴、溝内部に空気が残り、いわゆるボイドの発生が問題となる。また、無電解めっきを用いたUS8,698,810号でも、電流めっきと同様穴、溝の上面エッジ部がめっきが弱くなり、ボイドが発生して、まう現象が問題となっていた。一方、積層多層基板やビルドアップ基板でも無電解めっきや電流めっき技術を用いて微小ビアホールを充填する方法も開示されているが、何れもビアホールを充填する方法も開示されている。例えば特開平6-302965号、特開平5-335713号がある。特開平6-302965号ではめっき液のコンタロールは非常に困難であるため、最終的に銅膜を施している。また、特開平5-335713号でも電流あるいは無電解めっきによりビアホール内を充填する方法について開示されている。しかし、この方法では先ず無電解めっきによるビアホール充填は不可能である。無電解めっきはビアホール上部側の液相領域でも進行するため、時間と共にビアホール開口部が小さくなり塞がってしまうからである。この場合ビアホール内部にはボイドの空間が残る。基板の信頼性は著しく低下するため問題である。また、電流めっきによる場合でも、ビアホール底部よりめっきされてきた金属がビアホール上部側の液相領域に接触した瞬間、ビアホール上部側の液相

導体端面からめっき反応が進行し、ピアホール格が収縮体厚みの2倍以下の場合にはピアホール開口部は落がつてしまう。この場合もまた、ピアホール内部にはポイド状の空間が残り、基板の信頼性は著しく低下するため問題である。更に、ピアホール格が収縮体厚みの2倍以上の場合、ピアホール開口部は出現されることは無いが、収縮体表面に達した時のめっき形状はピアホール内部をなびきっていたときの「川状」ではなく、「きこ状」となってしまう。これはめっき反応が異方性を示さず、等方的に成長するためである。また、充填をせず、ピアホール内部に折出しさせ、上下の導通をとる方法もあり、これは薄層多層基板やビルドアップ基板では最も一般的な耐腐蝕方法である。断面の模式図を図2に示した。めっき法によりこの様な形状のピアホール接続を行う場合には電界の集中しやすいピアホール上流エッジ部の膜厚が厚くなってしまう、ピアホール底部のめっき膜厚を確保できず、信頼性の低い配線基板となってしまう。

【発明が解決しようとする課題】 上述したようにドライメタライズ法で微小穴内に金属を充填する場合には、真空系を備えた装置を使用するため、装置コストが高く、またスルーラットが低いという問題がある。また、スバツタ法等のいわゆるPVD法（物理気相成長法）では穴、溝の傾斜に対するカバレッジ性が悪く、穴、溝内に金属が充填されない、いわゆるボイドが発生し、信頼性の低下をもたらす問題となっている。また、スバツタ法等PVD法に比べ、溝の傾斜に対するカバレッジ性が若干良好であるとしてされているCVD法では、形成した膜が不純物を多く含み、純度が低いという問題がある。純度の低下は電気抵抗の増大や、信頼性の低下をもたらす問題となっている。更に、CVD法では使用する原料が高価な化合物であるため、コスト面でデメリットが非常に大きい。一方、ワエツトメタライズ法で微小穴内に金属を充填する場合には、上述のように電気めっき法と無差別めっき法がある。電気めっきで微小穴、溝を充填する場合には、微小穴、溝の上面エッジ部に電界が集中するため、図3に示したように、入口が狭がり、内部にボイドが発生し易いという問題がある。配線密度の高密度化を達成するためには、微小穴では径が小さく深い穴（＝アスベクト比の大きい穴）、配線形成用の微小溝では径が小さく深い溝（＝アスベクト比の大きい溝）を充填する必要があるが、通常の電気めっき法を用いる限り、アスベクト比が大きいほどボイドは発生しやすいため、高密度配線形成のネックとなっている。従って、電気めっき法を用いる場合には微小穴、溝の上面エッジ部へのめっき金属の折出しを抑制する必要がある。無電解めっき法を用いる場合には均一な折出しが期待できるが、図4に示したように、最終的には中心部に断続的「シューム」と呼ばれる空間ができる。このシュームはめっき液やその後の洗浄水等で汚染されている可能性があるた

め、その発生を抑制する必要があるが、通常の無電解めっき法では原理的に不可能である。また、充填をせず、ピアホール内部に折出しさせ、上下の導通をとる方法もあり、これは薄層多層基板やビルドアップ基板では最も一般的な耐腐蝕方法である。めっき法によりこの様な形状のピアホール接続を行う場合には電界の集中しやすいピアホール上面エッジ部の膜厚が厚くなってしまう、ピアホール底部のめっき膜厚を確保できず、信頼性の低い配線基板となってしまう問題となっている。本発明の目的は、ボイド、シュームの生じにくいめっき液及びめっき方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】 本発明は、めっき金属イオンの被めっき体上での還元電位よりも、貴な電位で還元される物質を含むめっき液である。第2は、そのめっき金属イオンの被めっき体上での還元電位よりも、貴な電位で還元される物質の濃度が0.0001mol/l～1mol/lであることを特徴とするめっき液である。第3は、めっき金属の純度を保つために、めっき液中に含まれるめっき金属よりも貴な電位で還元される物質または該物質の還元体の、被めっき体表面に折出しためっき金属風中に含まれる量が1.00ppm以下であることを特徴とするめっき液である。第4は、それらめっき液を用いためっき方法で、めっきを行っている風中に、ガスを吹き込んだり、あるいは加熱器等の機器を用いて機械的にめっき液を操作することを特徴とするめっき方法である。本発明のめっき液、めっき方法の応用は多岐に渡るが、ここではLSIのダラシンプロセスと前流アソンプ基板の1種であるビルドアップ基板への実施形態を説明する。LSIダラシンプロセスの最終フローを断面模式図で図1に示した。シリコン基板上に絶縁層（酸化膜）を形成し、定法により穴または溝を形成する（図1a）。次いで、めっき金属と絶縁層との反応やめっき金属が絶縁層内へ拡散することを防止するため、絶縁層表面にバリヤー層を形成する（図1b）。バリヤー層としては、TINやTa、W等の高融点金属が用いられる場合が多い。バリヤー層形成後、電気めっきを施すために基板全面にシューム層を形成する。シューム層の形成には、一般的にスバツタ法が用いられる（図1c）。その後、このシューム層を削ぐ。電気めっきにより穴、溝を埋め込むに十分な厚みだけメッキを行う。この時、通常の電気めっき法では穴、溝のエッジ部に電界が集中し、穴、溝が充填される以前に穴、溝の入口が狭がり、十分に充填されずボイドが現れることになる。しかし、本発明のめっき液を用いることによりボイドの発生は完全に回避することができ、本発明のめっき液には、めっき金属イオンより貴な電位で還元される添加剤が含まれているため、めっき反応の電位で添加剤は還元される。めっき液中で被めっき体表面（カソード）とアノードの間に流れた電気流（クーロン流）に対する、折出しためっき金属の化学当量を電流効率と称するが、この様な添加剤を含む場合

には電流効率は1以下となる。ちなみに、流れた電流の全てがめっき反応に使われた場合の電流効率は1であり、副反応によりめっき反応以外に電流が消費された場合の電流効率は1以下となる。この様に、自らが被めっき体表面で還元され、電流効率を低下させる添加剤を含む本発明のめっき液を用いた場合には、溝の充填に大きな効果を発現させることが可能である。溝の充填に次いで、全てのシューム層表面で添加剤の還元反応とめっき金属の還元反応が同時に進行し、電流効率は1よりもかなり小さな値となる。しかし、しばらくの時間、一般的には数秒間が経過すると穴、溝内壁面の電流効率は1に近い値となり、穴、溝内壁面以外の基板表面に比べ電流効率は大きな値となる。すなわち、数秒後、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率が1に近い値となるのに対し、穴、溝内壁面以外の表面でのめっき反応の電流効率はあまり上昇せず、依然として1以下の小さな値となる。一定時間経過後のめっき反応の電流効率は

穴、溝内壁面>それ以外の表面
となるのである。これは添加剤の還元反応が、物質供給促進になることによる。すなわち、めっき開始時では穴、溝内にあるめっき液中にもバルクのめっき液と同量の添加剤が含まれているが、めっき開始後、穴、溝内のめっき液は濃縮して行くため、バルクのめっき液からめっき液はめっき液への添加剤の供給はほとんど拡散によることとなるが、電解還元による消費に近い値にならないため、穴、溝内のめっき液の濃度はほとんど0となり、めっき反応の電流効率は1に近い値となる。これに対し、穴、溝内壁面以外の表面では、添加剤はスムーズに供給されるため、めっき反応の電流効率は1以下の値となり、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率はよりも小さな値となる。更に、めっき液を操作することにより、穴、溝内壁面以外の表面への添加剤の供給はよりスムーズになるが、一方、穴、溝内のめっき液は濃縮しているため、追加の影響をあまり受けない。従って、めっき液を操作することにより、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率は穴、溝内壁面以外の表面でのめっき反応の電流効率的に大きくすることができ、めっき反応の電流効率は、穴、溝内壁面>それ以外の表面」とすることにより、めっき膜厚は穴、溝内壁面へ折出しためっき膜厚>それ以外の表面に折出しためっき膜厚となることとできる。以上の作用機構により、めっき過程では図4dに示したように、穴、溝内に優先的にめっき析出が生じ、穴、溝内のめっき膜厚がその他の表面のめっき膜厚に比べ大きくなる。その結果、シュームやボイドが現れず、図1eのように穴、溝内は完全に充填される。本発明を用いることにより、従来の不可能であったアスベクト比の大きい穴、溝を充填可能になるのである。更に、本発明のビルドアップ基板への実施の形

態を説明する。ビルドアップ基板の場合でも、めっきにより、耐腐蝕性のピアホールを完全に充填する場合には、上述のLSIダラシンプロセスの場合と同様である。従って、ここではめっきによりピアホールを完全に充填しない場合のめっき方法について解説する。先ず図5aに断面の概略図で示したように、ガラスエポキシ等で形成した内層回路基板表面にビルドアップの絶縁層を形成し、ピアホールを形成する。その後、基板全面に薄く無電解めっきを施すか、一般に「タイレフトレーチング」と称される、絶縁基板表面に直接電気めっきを可能にする特殊な前処理を施し（図5b）、基板表面全体を導通化させ、電気めっきを行う。通常のめっき液を用いた場合には、めっき後のピアホール部の断面形態は図2のように、ピアホール入口のエッジ部のめっき膜厚が小さく、ピアホール底部のめっき膜厚が小さく、信頼性を確保するためにめっき膜厚全体を厚くすることが考えられるが、ビルドアップ基板ではめっきで形成した導通を、エッチングして回路を形成するため、基板表面のめっき膜厚の増加はエッチング精度の低下をもたらす。問題である。本発明を用いた場合には表面のめっき膜厚を増加させることなく、ピアホール底部のめっき膜厚を大きくすることができ、すなわち、めっき反応の電流効率が、ピアホール内の力が表面にくらべ大きくなるためである。これは、上述のLSIダラシンプロセスの場合と同様、添加剤の還元反応が物質供給促進になることによる。ピアホール内のめっき液中の添加剤はめっき開始後、すぐに還元消費されてしまい、めっき反応の電流効率は1に近い値に上昇するが、表面の添加剤はバルクより十分に供給され、電流効率は低いままである。従って、めっき液を操作する効果も、LSIダラシンプロセスの場合と同様に期待できる。以上の効果により、めっき後の基板断面は図5cの様にピアホール内部の特に底部に近い部分のめっき膜厚が、基板表面のめっき膜厚に比べ大きいという、信頼性において是非常に有利な構造となる。以上の効果は、めっき金属イオンの還元電位よりも貴な電位で還元される物質を含むめっき液であればどのようなめっき液でも良く、金属の組成やめっき液の組成によらない、添加剤の濃度としては、添加剤の還元反応が物質供給促進になる範囲であり、通常、0.0001mol/l～1.0mol/l程度の範囲である。添加剤の組成としては、めっき液により異なる物の既定はできないが、電気抵抗やめっき膜の厚さなどの特性が問題となる場合が多く、その場合には添加剤の還元体または添加剤自身が多量にめっき膜中に混入する事は避けるべきである。膜中に多量に混入する添加剤としては金属イオンが考えられるが、添加剤として金属イオンを用いるのは、上記のような特性が問題となる場合には避けたいほうが望ましい。特に、めっき金属が銅の場合には有効な添加剤としては過酸化水素、過硫酸アンモニウム、ベン

ソキノン類でめつき液中で、銅上での還元電位が銅の電位の電位より貴な物質等がある。そのようなベンソキノ

属の種類は本発明を限定するものではない。

・【基板1】シリコン基板上に SiO_2 絶縁層を1 μm 形成し、 SiO_2 絶縁層上に窒化シリコンエッチングにより $\phi 0.2 \text{ mm}$ 、深さ1 μm の穴を加工した。次いで、スバツタ法によりTaのバリヤー層を、穴の側壁部で3.0 nmになるように形成し、さらにスバツタ法で銅シート層を、穴側壁で3.0 nmになるように形成した基板。

・〔基板2〕シリコン基板上に SiO_2 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成し、この SiO_2 絶縁層に定法のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の溝を加工した。次いで、スバツタ法によりTaのバリヤー層を、溝の側壁部で、 300nm になるように形成し、さらにスバツタ法で溝

シート層を、滑動状態で 30 nm になるように形成した基板。

・【基板S】シリコン基板上に SiO_2 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成し、この SiO_2 絶縁層に規定のドライエッチングにより $\phi 0.2\mu\text{m}$ 、深さ $0.1\mu\text{m}$ の穴を加工した。次いで、さらに SiO_2 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成しこの SiO_2 絶縁層に規定のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の溝を加工した。この基板では、一部分で上層の溝と、下層の穴が重なった形になっており、いわゆるチェアリング形状になっている。その後、スウェッチャブルゲートの形成により、さらにバック材でゲート下層を、穴と溝側壁で 30nm になるように形成した。

- ・[基板4] ガラスエポキシ基材上に厚さ18 μm の銅箔を有する銅箔と銅箔表面に、エッチングレジストを形成し、エッチングにより銅パターンを形成した。その後、エッチングレジストを剥離後、銅パターン表面を化学的に酸化し、粗化する。いわゆるプラウニングサイド処理を施した基板。

・【基板5】セラミックグリーンシート表面に、銅ペーストを所定のパターンにスクリーン印刷して15層積層し、同時焼成したセラミック配線基板。

・[基板6] ホリイミド表面に、スバツタリンヅによりクロムを厚さ $0.05\mu\text{m}$ 、次いで銅を厚さ $5.0\mu\text{m}$ 、更にクロムを厚さ $0.05\mu\text{m}$ 形成後、表面にエッチングレジストを形成し、エッチングによりクロム/銅/クロムの3層導体パターンを形成した基板。

・ [電気録めつき版]

硫酸銅 . . . 75 g/l

10011/1

- ・ [龍気ニツケルめつき版]

硫酸ニツケル・・・280g

ニッケル・・・45g/l

ほうろく...40g/l

添加劑.....冬季防腐

添加剂·····各实施例中记载

(実施例1) $\phi 8 \times 7$ のチの基板1を用いた。めっき液は、上記の電解めっきの適度になるように加えられた。0.01mmの適度になるように加えられた。基板を電解水にて洗浄後、適度の水を添加した。電解水の電解めっき液中に浸出し、電流密度0.8A/dm²、5分間めっきを行った。この時、めっき液はつきばね外部の通アルターとの間を、毎50リットルの量で外部に循環しており、この循環量によりめっき液は十分に浸透されている。5分のめっき後、基板をめっき液より取り出し、 $\phi 0.2 \mu\text{m}$ の穴へのめっきを評価した。100リットルの穴を断面めっきの結果、すべりの穴でめっき完全に認められた。以上より、ポンプ等の欠陥は無いことがわかった。

より、本発明は酸イオンへの銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより強め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を発現することが明らかとなった。

〔実施例2〕 $\phi 8 \times 1$ mmの基板1を用いた。めっき液は、上記電気銅めっき液に添加剤として1、4-ベンゾキノン $0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ mmol/lの濃度となるように加えたものを用いた。基板を屈曲水中に沈め、ベンゾキノンを添加した超純水40リットルの電気銅めっき液中に浸漬し、電流密度 0.8 A/dm^2 、5分間めっきを行った。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過フィルターとの間を、毎分50リットルの流量で循環しており、この循環流によりめっき液は十分に攪拌されている。5分のめっき後、めっき液はめっき槽より取り出し、 $\phi 0.2 \text{ mm}$ の穴へのめっき細孔め込み性を評価した。1.00 μm 以上の穴を所面観察した結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより阻め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、上記めっき液中より取り出し、穴所面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より著しく高くなるという状態を現現できることが明らかとなった。

ベンツ・メーゼルとメーゼルの外は、すべて実施例2と同様な検討を行なった。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより形成される過剰銅を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液内より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど増加していないのに対して、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の2倍程度に達していることがわかった。上記過剰銅を含む割合を液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴

内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状態を発見できることが明らかとなった。

(実験例4) めっき液に加入する添加剤を2、5-ジメチルカービー、4-ペンタノールとした以外は、すべて実験例2と同様に焼付を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微孔穴への銅の埋め込みにつきにより埋め込まれる過程を阻害し、上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していなかった。これに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構を反転のめっき液よりむしろなるという状態を容易に得て、それが明らかとなった。

〔実験例5〕めっき液に加入する添加剤を、2.3-ジメチル-1,4-ペンタソニンとした以外は、すべて実験例4と同様な検討を行った。その結果、すべりの穴でめっきが完全に阻まれておきた。ポイド等の穴が通いにくいことがわかった。以上より、本発明は微小な穴へのめっきの阻めだろに、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにつきにくい阻め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件下でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど増加していないのに、穴内、穴内のめっき膜は表面のめっき膜の2倍程度になっていることがわかった。上述添加剤をもつめっき液を用いることにより、本発明の作製目標達成である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より高くするという状態を出現させることがわかった。

(実験例) めっき液に加入する添加剤をリチウムと
1、4-ベンゼンソルホンとした。その結果、すべてが電解液として
同様に使用を行つた。その結果、すばやく電解が完全
に完成されておゐり、ボイ上等の公稱は電流にこたへられな
かつた。以上より、本発明は微小穴への電解の目的にみくに
し、非常に有効であることが分かつた。更に、めくつき
でより明瞭に表れる過程を観察した。上記工程は条件
によりめくつきを行い、めくつき開始の30秒後、基板をめくつき液
中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。
その結果、基板表面のめくつき箇所はほとんど増加してい
ないのにに対し、穴内のめくつき箇所は表面のめくつき箇所
の2倍程度になつてゐることがわかつた。上述の箇所を各
むむのめくつき液を用いることにより、本発明の用途である
、穴内のめくつき反応の電流効率が、表裏面よりめくつき
の電流効率がより高くなるという状態を現出できることと

が明らかとなった。

(【実施例 1】) めっき液に加える添加剤を 2-メチル-5-イソプロピルピリ-1, 4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様に実施を行った。その結果、すべり度の穴でめっき完全に膜が込まれており、ボイラ等の穴は無いことがわかった。以上より、本発明は微孔穴への膜の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにより埋め込まれる過程を観望した。基板と同様な条件でめっきを行い、めっき電圧 3.0 V 秒後、基板をめっき液より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より高くなるという効果を発現できることが明らかとなった。

(実施例 8) めっき液に加える添加剤をヒドロキシジ-1, 4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な焼付を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイタ等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸/穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件で行っためっきを行い、めっき開始 3.0 秒後、基板をめっき液中より取り出し、断面を電子顕微鏡によって観察した。その結果、基板表面のめっきはほとんど増加していないのにに対し、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序である、穴内のめっき反転の電流効果、表面のめっき反転の電流効果より、穴内のめっき反転の電流効果、表面のめっき反転の電流効果となったことが明らかとなった。

(実施例 3) めっき液に加える添加剤を 2.5-J とド
コキソニ-1、4-ベンゾキソニ-とした以外は、すべて実
施例 2 と同様な操作を行った。その結果、すべての穴で
銅が完全に閉じ込められており、ポイド等の欠陥は無いこ
とがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の閉め
込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、
銅めっきにより閉じ込まれる過程を観察した。上記と同
様な条件でめっきを行い、めっき開始 3.0 秒後、基板を
めっき液中より取り出し、断面面を電子顕微鏡などで観
察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど閉
じられていないのに対し、穴内のめっき膜は表面のめっ
き膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添
加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用
機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめ
つき反応の電流効率がより高くなるという状態を発生
させることが可能となった。

トロキシ³、6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの結晶、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で結晶が完全に増加は行っており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微孔が穴の結晶の増え込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の促進効果は、表面のめっき反応の促進効果より著く大きいという状況が発現できることが明らかとなった。

(実施例1) めっき液に加える添加剤を2、5-Jメトキシ-1、4-ペンソキノンと比以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で腐蝕が完全に抑え込まれており、ボウチの欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸が穴への蝕の抑え込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより抑え込まれる蝕阻を阻害した。上記と同様な条件下でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を顕微鏡観察により観察した。その結果、基板表面のめっき阻害はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき阻害は表面のめっき阻害の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用は、すなわち、穴のめっき阻害の電流効率が、表面のめっき阻害の電流効率よりも著しく低下することを実現することが明らかとなった。

〔実験例 1 2〕 めっき液に加える添加剤を 2、6-J 型触媒 2 と同様な検討を行った。その結果、すべて穴で触媒完全に埋め込まれており、ポラグラフの欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸が不足の銅のめっきに對し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより銅め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始 0 秒後、其表面をめっき液より取り出し、穴断面を電顕鏡観察により観察した。その結果、其表面のめっき厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添剤を加えるめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという効果を實現できるとことが明らかとなった。

(実例13) めっき液に加える添加剤を2, 5-ジエトキシ-1, 4-ベンゾキノとした以外は、すべて実例2と同様な処置を行った。その結果、すべての穴で

解の完全な理解に助められており、ボート等の欠陥は無いことが明らかだった。以上より、本発明は数バウへの解の埋め込みのうきにより埋め込まれる過程を概観した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき時間0秒後、基板をめっき液より取り出し、六価鉍を電解槽液により埋め込んだ。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど増加してないのに対し、穴内面のめっき厚は表面のめっき厚の2倍程度になっていることがわかった。上記結果を面図をなわめっき液を用いることにより、本発明の作用機構より、穴内のめっき厚が面より高くなるという状態を発生させることが明らかとなった。

(実験例 4) めっき液に加える添加剤をクロロ-1、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて従前例と同様
な操作を行った。その結果、すべての穴が完全に埋
めたまわっており、ボイラの穴の欠陥は無いことがわかつた。
以上より、本発明は微小穴への銅めっきに對し、非銅めっき液であることが分かつた。更に、めくつき
により膨れ込まれる過剰を觀察した、上記と同様な条件
でめっきを行い、めくつき開始 3.0 秒後、基板をめくつき
液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡で観察した。その結果、基板表面のめくつき箇所はほとんど増加してい
ないのに対し、穴内のめくつき箇所は表面のめくつき箇所の
2 倍程度になつてゐることがわかつた。上記添加剤を含
むめくつき液を用いることにより、本発明の作用は極めてあ
る。穴内のめくつき反応の電流効率が、表面のめくつき反応
の電流効率がより高くなるという状況を實現できること
が明らかとなつた。

(実施例 5) めっき液に加える添加剤を 2、3-ジクロロ-1、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で結晶が完全に形成されており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅のめっきがめつた、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきによりめっき込まれる過程を再現した。上記と同様な条件であつてきを行い、めっき開始 3 の分岐、基板を逆さまけし、穴の開口面を電子顕微鏡により観察したところ、この結晶、基板表面のめっき膜はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜は表面のめっき膜の 2 倍厚になつてゐることがわかつた。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序を反答のめっき反答の電流効率が、表面のめっき反答の電流効率がより高くなるという特徴を再現できることが明らかとなつた。

(実施例16) めっき液に加える添加剤を2, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な条件を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微孔穴への銅の埋め込

特別平 1-33588

〔実施例 17〕 めっき液に加える添加剤を 2、6-ジクロロ-1、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な鋭射を行った。その結果、すべての穴で鈍化が完全に阻まれており、ポイラ電位の鈍化は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への鈍化の阻め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、鈍化めっきにより阻め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始 30 秒後、基板を少しさ滅中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電位効率が、表面のめっき反応の電位効率よりも高くなるという状態を発生できるとことが明らかとなった。

〔実施例18〕 めっき液に加える添加剤をアロモ－1、4－ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれ、本発明は微小穴への銅の埋め込みに對し、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにより埋め込まれる過剰を觀察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、断面面を電子顕微鏡により觀察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど増加していないのに対し、穴のめっき膜は表面のめっき膜の2倍程度になつてゐることがわかつた。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用は極めて著しい。穴のめっき反転の電流効率が、表面のめっき反転の電流効率がより高くなるという状態を實現できることが明らかとなつた。

〔実施例19〕めっき液に加える添加剤を2、5-ジフロモノ-1、4-ペンソキノンとした以外は、すべて実施例2と同様の銀めしを行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに對し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過剰を減じた。上記と同様の

な条件でめっきを行ひ、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど均一していないうのに、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の2倍程度に達していることがわかつた。上記系加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を實現できることが明らかとなつた。

(実験例2.0) めっき液に加える添加剤を2-クロロ5-メチル-2,1,4-ペンタジノンとの結果、すべての試薬溶液と同一様の浸付けを行った。その結果、すべての穴で完全に完全な膜に覆われており、ポード等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の膜の成長に對し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより銅め込まれる過程を観望した。上記と同様の条件で行き行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに對し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記記載の例をなむめっき液を用いることにし、本発明のめっき反応の電流効率がより高くなるという状態を現現できることが明らかとなった。

(実施例2)1) めっき液に加える添加剤を1, 2-ペン
ソキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な装置を
行っており、その結果、すべての穴で樹脂が完全に埋め込ま
れており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上よ
り、本発明は酸メタベへの樹脂の埋め込みに対し、非常に有
効であることがわかった。更に、糊めっきにより埋め込
まれている過程を観視した。上記と同様な条件でめっきを
行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出
し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、
基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し
し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度にな
っていることがわかった。上記に添加剤を含むめっき液を
用いることにより、本発明の作用は顕著である。穴内のめ
めっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率
よりも高くなるという状況を発現できることが明らかと
なった。

(英法例2) めっき装置に加える添加剤をメチル-1, 2-ペンタソキノンの結果、すべて英法例2と同様めっきを行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポード等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微孔穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過剰を觀察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、正電圧めっき装置中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により觀察した。

厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき

反応の電流効率がより高くなるという状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例26〕めっき液に加入する添加剤を3-ヒドロキシ-5-エカルボキシ-1,2-ベンゾキノンとした以外、すべてが実施例2と同様の設計を行った。その結果、はすの穴で樹が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微細な穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様の条件で行った。めっき開始3.0秒後、基板めっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より高くなるという状況を発現できることが明らかとなった。

(実施例2.7) めっき液に加入する添加剤をテトラクロロエーセンツォンとした以外は、すべて実施例2.1と同様な検討を行った。その結果、すべりの穴で銅が完全に溶解込まれており、ボイラ等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに對し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴表面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率がより高くなるという状況を實現できることが明らかとなった。

(実施例 2.8) めっき液に加える添加剤をテトラフロモ
ー 1、2-ペンタノンとした以外は、すべて実施例 2
と同様な製法を行った。その結果、すべての穴で銅が完
全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわ
かった。以上より、本発明は微孔穴への銅の埋め込みに
対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅め
きにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条
件でめっきを行い、めっき開始 30 秒後、基板をめっき
液中より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察し
た。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加し
ていないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜
厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤
を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構

である。穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況を見現できることが明らかとなった。

(実施例29) めっき液に加える添加剤を1.4-ナフトキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な処置を行つた。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイナ等の欠陥は無いことがわかつた。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに對し、非常に有効であることがわかつた。更に、めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していなかつた。しかし、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になつてゐることがわかつた。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を発生させることが明らかとなつた。

(実施例30) むつき炭に加える添加剤を1.4-ナフ
トキノ-2-スルホネートとした以外は、すべて実施
例2と同様な焼成を行った。その結果、すべての炭
焼が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いこ
とがわかった。以上より、本発明は炭が穴への蝕の埋め
込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、
蝕めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同
様な条件でむつきを行い、むつき開始3.0秒後、炭は
めつき炭より取り出し、断面面を電子顕微鏡により観
察した。その結果、炭は表面のめつき炭はほとんど増
加していないのに対し、穴内へのめつき炭は表面のめつ
き炭の2倍程度になっていることがわかった。上記様
加剤を含むむつき炭を用いることにより、本発明の作用
機構である、穴内へのめつき炭の電流効果が、表面のため
すぎる炭の電流効果となった。

(実施例 3) めっき液に加入する添加剤を 9.10- α -
トナキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な条件
で行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込
まれており、ポリノ等の欠陥は無いことがわかった。
以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非
常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋
め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっき
を行い、めっき開始 3.0 秒後、基板をめっき液中より取
り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結
果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していな
いのに、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程
度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめ
っき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴
内めっきより速く反応の電流効率が、表面のめっき反応
効率がより速くなるという状態を實現できることが明ら

かとなった。

〔実施例3.2〕めっき液に加える添加剤を9. 10-ア
ントラキノン-2-スルフォネイトとした以外は、すべ
て実施例2と同様な検封を行った。その結果、すべての
穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無
いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の
埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更
に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記
と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基
板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡によ
り観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとん
ど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面の
めっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上
記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の
作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面
のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発
現できることが明らかとなった。

〔実施例3.3〕めっき液に加える添加剤を9. 10-ア
ントラキノン-2-スルフォネイトとした以外は、すべ
て実施例2と同様な検封を行った。その結果、すべての
穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無
いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の
埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更
に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記
と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基
板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡によ
り観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとん
ど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面の
めっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上
記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の
作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面
のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発
現できることが明らかとなった。

〔実施例3.4〕めっき液に加える添加剤を9. 10-ア
ントラキノン-1. 8-ジスルフォネイトとした以外
は、すべて実施例2と同様な検封を行った。その結果、
すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の
欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴
への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分か
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し
た。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0
秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕
微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚
はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚
は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわか
った。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、
本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率
が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという
状況を発現できることが明らかとなった。

ントラキノン-1. 5-ジスルフォネイトとした以外
は、すべて実施例2と同様な検封を行った。その結果、
すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の
欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴
への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分か
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し
た。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0
秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕
微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚
はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚
は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわか
った。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、
本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率
が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという
状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例3.6〕めっき液に加える添加剤を5. 8-キノ
リンキノとした以外は、すべて実施例2と同様な検封
を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込ま
れており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上
より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に
有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め
込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを
行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り
出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、
基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対
し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度に
なっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液
を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内の
めっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率
よりも高くなるという状況を発現できることが明らかと
なった。

〔実施例3.7〕めっき液に加える添加剤を1. 4-ベン
ゾキノとした。そのめっき液中の濃度を0. 0001mol
/lとした以外はすべて実施例2と同様な検封を行っ
た。ここでは、めっき液中の添加剤濃度が0. 0001mol
/lと低いため、スターラーを用いてめっき液を攪拌し、
基板表面への添加剤の供給がスムーズになるよう、
調整した。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込ま
れており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。尚、
攪拌の有無で結果を比較したところ、攪拌した基板の方
ではポイドは無く、良好な結果であったが、攪拌しない
場合には、ポイドの発生が確認された。また、めっき液
の攪拌をスターラーではなく、エアーを用いて行った。
めっき液中に、φ0. 5mmの穴を5mm×5mm×5mmの
外形のステンレスチップを入れ、空気を印加した。ス
トリ吹き込んだ。気泡によりめっき液は激しく攪拌さ
れた。この状態で検封した結果、すべての穴で銅が完全
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか
った。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対
し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっき

により埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件
でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液
中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。
その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加してい
ないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の
2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含
むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構であ
る、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応
の電流効率よりも高くなるという状況を発現できること
が明らかとなった。

〔実施例3.8〕めっき液に加える添加剤を1. 4-ベン
ゾキノとした。そのめっき液中の濃度を1. 0mol/lと
した以外はすべて実施例2と同様な検封を行った。その
結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイ
ド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は
微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であること
が分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を
観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開
始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を
電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっ
き膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっ
き膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていること
がわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることに
より、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電
流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなる
という状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例3.9〕φ8インチの基板2を用いた。めっき液
は、上記電気めっき液に添加剤として過酸化水素を
0. 01mol/lの濃度になるように加えたものを用い
た。基板を超純水にて洗浄後、過酸化水素を添加した総
量4.0リットルの電気めっき液中に浸漬し、電流密度
0. 8A/dm²で、5分間めっきを行った。この時、め
っき液はめっき槽外部のろ過フィルターとの間を、毎分
5.0リットルの循環量で循環しており、この循環量によ
りめっき液は十分に攪拌されている。5分のめっき後、
基板をめっき液より取り出し、幅0. 2μmの溝へのめ
っき細め込み性を評価した。1.00μm以上の溝を断面
観察した結果、すべての溝で銅が完全に埋め込まれてお
り、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果
より、本発明は微小溝への銅の埋め込みに対し、非常に
有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋め
込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを
行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り
出し、溝断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、
溝内へのめっき膜厚はほとんど増加していないのに対
し、溝内へのめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度に
なっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液
を用いることにより、本発明の作用機構である、溝内の
めっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率
よりも高くなるという状況を発現できることが明らかと

なった。

〔実施例4.0〕φ8インチの基板2を用いた。上記電気
めっき液に、1. 4-ベンゾキノを0. 01mol/l
の濃度になるように加えたものをめっき液として用い
た。基板を超純水にて洗浄後、幅0. 2μmの溝へのめ
っき細め込み性を評価した。1.00μm以上の溝を断面
観察した結果、すべての溝で銅が完全に埋め込まれてお
り、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果
より、本発明は微小溝とその下層の穴の穴の完全
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し
た。上記と同様な条件でめっきを行い、め
っき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、溝と
その下層に形成された穴の断面を電子顕微鏡により観察
した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加
していないのに対し、溝およびその下層に形成された穴
内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっ
ていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用い

た。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過フィルター
との間を、毎分5.0リットルの循環量で循環しており、
この循環量によりめっき液は十分に攪拌されている。5
分のめっき後、基板をめっき液より取り出し、幅0. 2
μmの溝さらにその下層の穴へのめっき細め込み性を
評価した。1.00μm以上の溝とその下層の穴の穴の完全
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか
った。以上の結果より、本発明は微小溝とその下層に形
成された穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効である
ことがわかった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過
程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、め
っき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、溝と
その下層に形成された穴の断面を電子顕微鏡により観察
した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加
していないのに対し、溝およびその下層に形成された穴
内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっ
ていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用い

ることにより、本発明の作用機構である、溝、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を実現できることが明らかとなった。

〔実施例 4.2〕基板 4 を用いて、ビルドアップ方式の高密度プリント基板への穴開けを説明した。基板 4 表面に感光性の樹脂膜を形成した。その樹脂膜の厚みは $50\mu\text{m}$ であり、所定の露光・現像処理により、 $\phi 100\mu\text{m}$ のビアホールを形成した。更に、樹脂膜表面を過フッゲン酸を含むアルカリ処理液で処理し、粗面化した後、Pd コロイドを含む無電解めっき用の触媒処理ゾロセスで、所定の触媒処理を施した後、無電解めっきを約 $2\mu\text{m}$ の厚みになるように施した。この無電解めっき層をシート層として、電気めっきを行った。上記電気めっき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01mol/l の濃度になるように加えたものをめっき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 100リットル の電気めっき液中に浸漬し、電流密度 1.5A/dm^2 で、60 分間めっきを行った。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 120リットル の循環量で循環しており、この循環液によりめっき液は十分に攪拌されている。めっき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、ビアホール底部付近のめっき膜が、基板表面のめっき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめっき膜を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。更に、本発明によりビアホール接続を行い、2 層のビルドアップ層を形成した基板に、LSI をベタチップ実装した場合の断面模式図を図 6 に示した。本発明により、高密度な配線を、信頼性良く形成することが可能となり、図示したような構成の電子部品が容易に形成可能となった。

〔実施例 4.3〕 100mm 角の大きさの基板 5 表面に、エポキシを主成分とする厚さ $25\mu\text{m}$ の熱硬化性接着剤フィルムをはさみ、厚み $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (片面銅箔付き、日立化成工業社製：MCF-5000 1) を加熱圧着した。銅箔の厚みは $12\mu\text{m}$ で、接着フィルムとは反対側にくるようにした。接着後、銅箔表面に感光性を有するエッチングレジスト (東京化成工業：OPR-800) を形成し、所定の露光・現像工程によりビアホールを形成したい部分のレジストを除去する。次に、銅箔をエッチングによりパターンニングし、その後、所定の減圧液を用いてエッチングレジストを剥離した。次に、ビアホールを加工した。ビアホール加工にはエキシレーザを用いた。幅 20mm のレーザ光を、基板表面より照射した。基板表面の銅箔がバズクになり、銅箔のパターンニングされた部分のみが加工される、いわゆるコンフォーメラス法でビアホールを形成した。この時

形成したビアホールは、大きさ $\phi 50\mu\text{m}$ 、 2mm ピッチで合計 2500 穴である。その後、基板全面に銅をスパッタ法により、厚み約 $2\mu\text{m}$ 形成した。このスパッタで形成した銅をシート層として、電気めっきを行った。上記電気めっき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01mol/l の濃度になるように加えたものをめっき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 100リットル の電気めっき液中に浸漬し、電流密度 1.5A/dm^2 で、60 分間めっきを行った。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 120リットル の循環量で循環しており、この循環液によりめっき液は十分に攪拌されている。めっき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めっき液中での還元電位が銅の電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめっき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめっき膜厚が、基板表面のめっき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめっき膜を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。

〔実施例 4.4〕 100mm 角の大きさの基板 6 表面に、エポキシを主成分とする厚さ $25\mu\text{m}$ の熱硬化性接着剤フィルムをはさみ、厚み $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (片面銅箔付き、日立化成工業社製：MCF-5000 1) を加熱圧着した。銅箔の厚みは $12\mu\text{m}$ で、接着フィルムとは反対側にくるようにした。接着後、銅箔表面に感光性を有するエッチングレジスト (東京化成工業：OPR-800) を形成し、所定の露光・現像工程によりビアホールを形成したい部分のレジストを除去する。次に、銅箔をエッチングによりパターンニングし、その後、所定の減圧液を用いてエッチングレジストを剥離した。次に、ビアホールを加工した。ビアホール加工にはエキシレーザを用いた。幅 20mm のレーザ光を、基板表面より照射した。基板表面の銅箔がバズクになり、銅箔のパターンニングされた部分のみが加工される、いわゆるコンフォーメラス法でビアホールを形成した。この時形成したビアホールは、大きさ $\phi 50\mu\text{m}$ 、 2mm ピッチで合計 2500 穴である。その後、ビアホール底部の 3 層構造の最上層にあるクロム層を、 1.8% 塩酸水溶液により除去した。次に、基板全面に銅をスパッタ法により、厚み約 $2\mu\text{m}$ 形成した。このスパッタで形成した銅をシート層として、電気めっきを行った。上記電気めっき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01mol/l の濃度になるように加えたものをめっき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 100リットル の電気めっき液中に浸漬し、電流密度 1.5A/dm^2 で、60 分間めっきを行った。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 120リットル の循環量で循環しており、こ

の樹脂膜によりめっき液は十分に攪拌されている。めっき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めっき液中での還元電位が銅の電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめっき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめっき膜厚が、基板表面のめっき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめっき膜を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。

〔実施例 4.5〕基板 4 を用いて、ビルドアップ方式の高密度プリント基板への穴開けを説明した。基板 4 表面に感光性の樹脂膜を形成した。その樹脂膜の厚みは $50\mu\text{m}$ であり、所定の露光・現像処理により、 $\phi 100\mu\text{m}$ のビアホールを形成した。更に、樹脂膜表面を過フッゲン酸を含むアルカリ処理液で処理し、粗面化した後、Pd コロイドを含む無電解めっき用の触媒処理ゾロセスで、所定の触媒処理を施した後、水亜リン酸を還元剤とした無電解ニッケルめっきを約 $2\mu\text{m}$ の厚みになるように施した。この無電解ニッケルめっき層をシート層として、電気ニッケルめっきを行った。上記電気ニッケルめっき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01mol/l の濃度になるように加えたものをめっき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 100リットル の電気ニッケルめっき液中に浸漬し、電流密度 1.5A/dm^2 で、60 分間めっきを行った。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 120リットル の循環量で循環しており、この循環液によりめっき液は十分に攪拌されている。めっき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めっき液中での還元電位がニッケルの電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめっき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめっき膜厚が、基板表面のめっき膜厚の 1.5 倍程度になってお

り、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめっき膜を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。更に、本発明によりビアホール接続を行い、2 層のビルドアップ層を形成した基板に、LSI をベタチップ実装した場合の断面模式図を図 6 に示した。本発明により、高密度な配線を、信頼性良く形成することが可能となり、図示したような構成の電子部品が容易に形成可能となった。

〔発明の効果〕高アスペクト比の穴や溝を有する基板のメタライズに、本発明のめっき液およびめっき方法を用いた場合、穴や溝の内部のめっき膜厚を、表面に比べ厚くすることができる。これにより、信頼性の高い配線や層間接続層を形成可能となる。

〔図面の簡単な説明〕
〔図 1〕本発明を実施する場合の工程と、結果を示した断面模式図。
〔図 2〕本発明を実施しない場合の断面模式図。
〔図 3〕本発明を実施しない場合の断面模式図。
〔図 4〕本発明を実施しない場合の断面模式図。
〔図 5〕本発明を実施する場合の工程と、結果を示した断面模式図。
〔図 6〕本発明を適用した実装基板の断面模式図。

〔符号の説明〕
1…シリコン基板、2, 8, 15, 19, 24…絶縁層、3…穴または溝、4…バリア層、5…シート層、6, 9, 16, 22, 26…めっき析出金属、7, 10, 14, 18, 23…基板、20, 25…ビアホール、21…無電解めっき層またはダイレクトプレーテイング前処理層、27…LSI チップ、28…はんだ、29…スルーホール、30…配線、31…ソルダーレシズパッド。

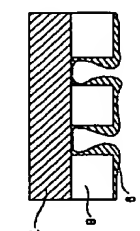


図 2

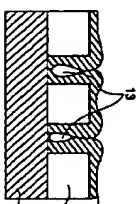


図 3

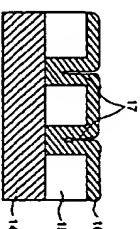
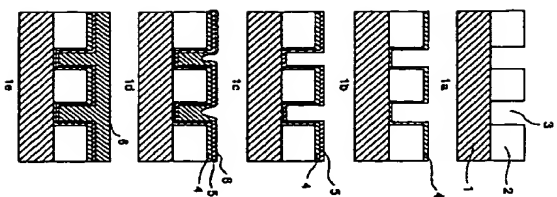


図 4

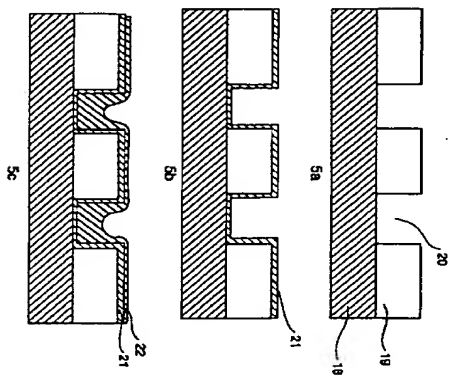
【図 1】

図 1



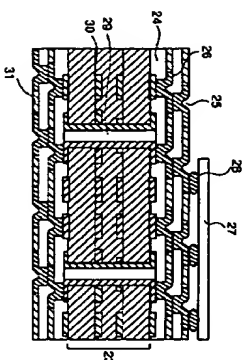
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 深田 晋一
東京都青梅市今井236番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センター内